

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-269299

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 61/32	L N G		C 0 8 L 61/32	L N G
C 0 9 D 161/26	P H H		C 0 9 D 161/26	P H H

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平8-66772	(71)出願人	590000145 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル ト・アム・マイン (番地なし)
(22)出願日	平成8年(1996)3月22日	(72)発明者	マンフレート・シエーン ドイツ連邦共和国、63110 ロートガウ、 フムボルトストラーセ、17
(31)優先権主張番号	1 9 5 1 0 5 2 0 : 6	(72)発明者	ウーウエ・クビルス ドイツ連邦共和国、65195 ウィースパー デン、シャベルストラーセ、11
(32)優先日	1995年3月23日	(74)代理人	弁理士 江崎 光史 (外3名)
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 アミノ樹脂の水溶性分散物、その製造方法および水性合成樹脂用硬化剤としてのその用途

(57)【要約】

【課題】 従来技術の欠点を有さないアミノ樹脂の水溶性分散物、その製造方法および水性塗料系において硬化剤および混入成分としてのその用途。

【解決手段】 10～50%のエーテル化されたまたは部分的にエーテル化されたアミノ樹脂、0～15%の炭素原子数1～10の直鎖状のまたは枝分かれたアルカノール、89.9～32.5%の水、および0.1～5.5%のアニオン系乳化剤を含む、エーテル化アミノ樹脂の水溶性分散物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 10～50% のエーテル化されたまたは部分的にエーテル化されたアミノ樹脂、0～15% の炭素原子数 1～10 の直鎖状のまたは枝分かれしたアルコール、89.9～32.5% の水、および 0.1～5.5% のアニオン系乳化剤を含む、エーテル化アミノ樹脂の水性分散物。

【請求項 2】 アミノ樹脂がアミノ樹脂形成性物質と、ホルムアルデヒド、グリオキサールおよびフルフロールから選択されるそれぞれ単独のまたは相互の混合物の脂肪族アルデヒドとの反応生成物である請求項 1 に記載の水性分散物。

【請求項 3】 使用されるアミノ樹脂形成性物質がメラミン、アメルン、アメリド、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、カプリグアナミン、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素およびアセチレン尿素的それぞれ単独または相互の混合物である請求項 2 に記載の水性分散物。

【請求項 4】 アミノ樹脂が炭素原子数 1～10 の直鎖状のまたは枝分かれしたアルコールで部分的にまたは完全にエーテル化されている請求項 1 に記載の水性分散物。

【請求項 5】 乳化剤がそれぞれ少なくとも 1 つの疎水性セグメントと少なくとも 1 つの親水性セグメントとを有している請求項 1 に記載の水性分散物。

【請求項 6】 乳化剤が少なくとも 2 つの親水性セグメントを有し、いずれの場合にもその少なくとも 1 つが非イオン性でありそしてもう一つがアニオン性である請求項 1 に記載の水性分散物。

【請求項 7】 請求項 1 に記載の水性分散物を製造する方法において、アミノ樹脂と乳化剤とを混合しそしてこの混合物を適当な混合機中で水と混合することを特徴とする、上記方法。

【請求項 8】 炭素原子数 1～10 の直鎖状のまたは枝分かれしたアルコールにアミノ樹脂を溶解した溶液を乳化剤と混合する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 相混合を 20～95℃ の温度で行う請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】 請求項 1 に記載の分散物より成る水酸基含有水性バインダー用硬化剤。

【請求項 11】 請求項 1 に記載の水性分散物と水酸基含有バインダーの水性分散物とを含む一成分系塗料。

【請求項 12】 請求項 1 に記載の水性分散物と水酸基含有バインダーの水性分散物とを含む二成分系塗料。

【請求項 13】 イソシアネート水性分散物を追加的に含有する請求項 12 に記載の二成分系塗料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアミノ樹脂、特にメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン-ホルム

2

アルデヒド樹脂および尿素-ホルムアルデヒド樹脂が分散した状態の水性分散物、その製造方法および水性塗料系において硬化剤および添加成分としてそれを用いることに関する。

【0002】

【従来技術】 焼付塗料系においてメチルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテルおよびエチルエーテル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂およびそれらの混合物をおよび、ベンゾグアナミンおよび類似のトリアジン誘導体を基本構成成分とする相応するエーテルを用いることは久しい以前から公知である。これらの樹脂がしばしばこれらの系において実際に使用されている。ブチル化アミノ樹脂は中でも有機溶剤および慣用の合成樹脂、例えばアクリル、ポリエステル、アルキッド、エポキシおよびフェノール樹脂並びにそれらの混合物と良好な相容性を示す。相応するメチルエーテルは有機溶剤およびそれらの混合物や合成樹脂との相容性が良いだけでなく、その極性のために、水または水と極性溶剤、例えばグリコールエーテル、グリコールエーテルアセテート、N-メチルピロリドンとの混合物および水性、溶解したまたは分散した合成樹脂系とも相容性がある。メチルエーテルは慣用の系においては極めて高い固形分含有量の低溶剤含有量塗料をもたらす、他方、水性系では良好な反応性および貯蔵安定性を示しそしてかゝる塗料の固形分含有量に寄与する。

【0003】 メチル化アミノ樹脂の親水性のために、水性塗料系から製造される塗膜はしばしば水、水蒸気または水性剤に対して不十分な耐久性しか示さない。それ故にこれらの欠点を避けるために、水性系中で更に疎水性のブチルエーテルを使用する試みがなされて来た。低沸点炭化水素の混合物中に分散したヘキサトキシメチルメラミンはいわゆる非水性分散物 (NAD) として得ることができる。しかしながらこの分散物は合成樹脂水性分散物との相容性がない。

【0004】 ブチルエーテルが水性系との組合せで非常に高い反応性を示しそして低温系での調整物の形成を可能にするという事実は有利である。しかしながら水性合成樹脂中にブチル化アミノ樹脂を導入すると、常に性質プロファイルが不十分な濁ったミルク様塗膜をもたらす。相容性が悪いということは、相応する顔料含有または顔料不含有系において相分離があることを意味している。即ち、結果としてそれらの系は貯蔵時に不安定である。

【0005】 水性合成樹脂中にブチル化アミノ樹脂を混入するのに色々な方法が考えられる。即ち、直接的にまたはブチル化アミノ樹脂を中和または水に分散する前に該ブチル化アミノ樹脂を合成樹脂に混入することによって、ブチル化アミノ樹脂の中和および分散前に合成樹脂と縮合することによって、アミノ樹脂中に水溶性または分散性を向上させる官能基、例えばカルボキシル基、ス

3

ルホン酸基等を導入し、または該官能基を第三アミンまたは無機塩基で中和しそして次に樹脂を分散させることによって行うことができる。

【0006】同様にブチル化アミノ樹脂を単独でまたは親水性アミノ樹脂と組合せて攪拌によって水性系に導入し、エマルジョンを形成することが多く試みられた。例えば特開昭69-3,096号公報には、脂肪酸アミドのオキシアルキル化誘導体で乳化されているバインダーの水性エマルジョンが開示されている。とりわけアミノ樹脂も開示されているが、これらのエマルジョンの安定性は不十分である。

【0007】特開平5-170,852号公報には乳化剤を添加せずに水中にブチルエーテル化アミノ樹脂を乳化する方法が開示されている。しかしながら混合操作に非常に高い圧力が必要とされる。米国特許第2,680,101号明細書には、乳化剤としてアルカリ溶解性蛋白質誘導体を使用するメチロール化アミノ樹脂形成性物質の乳化法が開示されている。このアミノ樹脂形成性物質の場合には少なくとも1つのメチロール基が8個より多い炭素原子を持つ脂肪酸でエステル化されている。使用される乳化剤は、これらエマルジョンを焼付した時に黄変の問題を生じる。

【0008】この種類の試みの全ては塗料の安定性が不足しそして塗膜の品質が不十分である点に問題があり、通常の塗料の高い品質水準を達成することができない。水不溶性樹脂を分散物の状態に転化する最も簡単な方法は、適当な乳化剤系によって外部乳化することである。かかる系はドイツ特許出願公開第3,741,282号明細書に開示されている。該明細書で使用される分散剤はカチオン系澱粉と慣用の分散助剤との組合せである。この場合に使用されるメラミン樹脂は平均5または5.5のメチロール基でメチルエーテル化されている。一方、残りの基は長鎖脂肪アルコール、脂肪酸または脂肪酸アミンで変性されている。必要とされる分散助剤の量は、樹脂の重量を基準として10~25%である。メトキシメチル基の親水性と乳化剤高含有量との組合せ効果によって、かかる系は高い水吸収性を示し、それ故に満足な塗膜をもたらさない。得られる塗膜中に残留する乳化剤は湿気に対する耐久性を許容できない程に悪化させる。

【0009】

【発明の構成】それ故に本発明者は、既に非常に僅かな量のアニオン系乳化剤にて、メラミン、ベンゾグアナミンおよび近似するトリアジン誘導体を基本構成成分とするブチルエーテル化アミノ樹脂を安定な微細分散物に変えることができることを見出した。本発明のアニオン系乳化剤は、構造的には例えばエトキシ化ノニルフェノールを基本としている。

【0010】従って本発明は、エーテル化アミノ樹脂の貯蔵安定性の水性微細分散物およびその製造方法、およ

4

びそれを水酸基含有バインダーを含む塗料系において硬化成分として用いることに関する。本発明は、10~50%のエーテル化されたまたは部分的にエーテル化されたアミノ樹脂、0~15%の炭素原子数1~10の直鎖状のまたは枝分かれしたアルカノール、89.9~32.5%の水、および0.1~5.5%のアニオン系乳化剤を含む、エーテル化アミノ樹脂の水性分散物に関する。

【0011】本発明に適するアミノ樹脂は、アルデヒド類、好ましくはホルムアルデヒド、グリオキサールおよびフルフロールといわゆるアミノ樹脂形成性物質、例えば尿素、チオ尿素、メラミン、他のトリアジン類、例えばアセトグアナミン、ベンゾグアナミン、カブリグアナミン、アメリン、アメリド、および環状尿素誘導体、例えばエチレン尿素(2-イミダゾリジノン)、プロピレン尿素(テトラヒドロ-2-ピリミジノン)およびアセチレン尿素(グリコールウリル)との反応生成物である。

【0012】本発明に適するエーテル化アミノ樹脂は、上記のアルデヒド類と上記のアミノ樹脂形成性物質との部分的にまたは完全にエーテル化された反応生成物であり、この場合水酸基の水素原子が炭素原子数1~10好ましくは1~4の低級の直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル残基で完全にまたは部分的に交換されている。特に有利なのは、完全にまたは部分的にエーテル化されたN-メチロールメラミン類、例えばヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサ-*n*-または-イソプロトキシメチルメラミン、トリプトキシトリメチルメチロールメラミンおよび相応する尿素誘導体である。

【0013】本発明の方法においては、アミノ樹脂は塊状でまたは濃厚なアミノ樹脂、好ましくは*n*-ブタノールまたはイソブタノール、場合によってはこれらとキシレンとの混合物中に溶解した濃厚なアミノ樹脂溶液の状態で適当なホモゲナイザー中で水中に分散させる。乳化剤はアミノ樹脂の溶液または水に添加することができる。必要とされる乳化剤の量はアミノ樹脂の重量を基準として6%より少ない。3%まで、好ましくは0.1~2%の乳化剤を添加するのが有利である。

【0014】本発明の乳化剤は少なくとも1つの疎水性セグメントと少なくとも1つの親水性セグメントとを有している。疎水性セグメントは炭素原子数3~20の直鎖状のまたは枝分かれしたまたは環状のアルキルまたはアルキレン基、および炭素原子数6~30の芳香族残基から選択される。ただし個々の芳香族残基は場合によっては直接結合によってまたはアルキレン、アルキリデン、エーテル、カルボニル、スルホン、アゾ、カルボキシアミドまたはチオエーテル橋を介して互いに結合していてもよい。親水性セグメントはカチオン性、アニオン性または非イオン性であってもよい。カチオン基は例えば有機置換基を持つアンモニウム、ホ

5

スホニウムまたはスルホニウム化合物によってまたは例えば有機置換基を持つアミン類によって形成されそしてエマルジョンを形成する前、間または後に酸の添加によってプロトン化される。アニオン基は例えば、上記の如き塩基の添加によってイオンの状態に転化できるカルボキシルー、スルホン酸ー、スルフィン酸ーまたはホスホン酸基によって形成される。有利な乳化剤は2つ以上の親水性セグメントを有し、特に好ましいのはその少なくとも1つがイオン性でありそしてもう一つが非イオン性であるものである。特に有利なイオン性セグメントはアニオン基であるかまたは水中で解離してカチオンを形成する基およびアニオン性乳化剤残基である。カチオン（対イオン）は好ましくはアルカリ金属ーまたはアルカリ土類金属カチオン、または有機置換基を有していてもまたは有していなくてもよいアンモニウムーまたはスホニウムーカチオンである。乳化剤の非イオン性セグメントは、その構造のために水と十分な数の水素ブリッジを形成し得る分子部分である。適する非イオン性親水性セグメントの例にはオキシエチレン単位や1, 2-オキシプロピレン単位からいずれの場合にも単独または相互の混合状態で誘導されるポリオキシアルキレンエーテル鎖および強い極性基、例えば相当に多い数で狭い空間で隣接した状態の酸アミド構造である。

【0015】本発明の分散物は、アミノ樹脂と乳化剤とを混合しそしてこの混合物を水と混合することによって製造することができる。最初に乳化剤を水に溶解し、次いで剪断下にアミノ樹脂を添加することも可能である。アミノ樹脂は固体としてまたは溶液状態で添加することができる。特に適する溶剤は炭素原子数1~10の直鎖状のまたは枝分かれしたアルカノール類であり、エーテル化に使用されるアルカノール類を使用するのが特に有利である。二つの相の混合は室温または高温、20~95℃、好ましくは50~90℃で実施することができる。

【0016】本発明の分散物の製造に適する混合機は、相同志を互いに効果的に混合することを保証する特に高速ミキサー、例えば狭いスリットを有するローターステーター（rotor-stator）型ミキサーがある。他の適するミキサーには、分散させるべき液体を高圧のもとで分散媒体中にノズルを通して噴霧するいわゆる高圧ミキサーがある。別の適するミキサーには必要とされる面作業（surface work）を負荷される音波エネルギーによって行う超音波ミキサーがある。

【0017】上記の方法で得られる分散物は約20~80重量%、好ましくは40~60重量%の固形分含有量を有し、水のコンシステンシーと同じコンシステンシーを有し且つニュートン流動性を示す。本発明の分散物は合成樹脂の水性分散物または一溶液——好ましくはアクリル樹脂水性分散物または一溶液、ポリエステル樹脂分散物または一溶液、アルキッド樹脂分散物または一溶

6

液、エポキシ樹脂分散物または一溶液、フェノール樹脂分散物または一溶液——の全ての代表的例と一緒に約60:40（合成樹脂/アミノ樹脂の重量割合、それぞれ固形分含有量）~90:10の有意義な組合せで使用することができそして60~350℃の高温で0.5~90分の間に接着性の大きなで、耐薬品性で且つ耐候性の硬質の（特にアクリル/ポリエステル樹脂の組合せの場合）塗膜をもたらす。硬化を触媒を用いてまたは用いずに行うことができ、前者の場合には例えば適当な触媒はp-トルエンスルホン酸、燐酸またはマレイン酸のアンモニウム塩である。

【0018】本発明の分散物は、水酸基含有のアルキッド、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂およびフェノール樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラートおよびエポキシ樹脂およびそれらの混合物を基礎成分とする水性塗料系において硬化剤として特に適している。本発明は、硬化剤成分として本発明の分散物を含有する、上述の水酸基含有バインダー樹脂を基本成分とする塗料系に関する。この種の塗料は一成分系の形で調製することができる。本発明のアミノ樹脂分散物を他の硬化剤と組合せて使用する場合には、二成分系塗料を調製することも有利である。特に有利なのは、本発明のアミノ樹脂分散物を親水性多官能性イソシアネートの水性分散物と組み合わせることである。この場合にはこれらの系がブロックされた状態（一成分系塗料）またはブロックされたいない状態（二成分系塗料）の状態で存在し得る。

【0019】本発明の塗料系は工業的塗装分野、例えば金属製実用品、回転ドア、窓枠、ラジエーター、家庭用品、例えば洗濯機、冷蔵庫またはオーブン、電気的設備材、機械用ケーシング、特に自動車分野のための塗装に使用できる。自動車分野のための本発明の塗料は特に焼付フィラー、下塗り塗料、透明塗料および上塗り塗料であり、またトランクの仕上げ、インテリア仕上げおよびワイパー、ミラーハウジング等の如き自動車用アクセサリーの為の塗料である。

【0020】かかるアミノ樹脂分散物の別の用途分野は、アルキッドー、ポリエステルー、アクリルーおよびポリウレタン水性分散物または樹脂溶液と組合せての酸硬化系での木材や家具工業の塗装がある。本発明の塗料系では好ましくはアルキッドー、ポリエステルーまたはアクリル樹脂またはエポキシ樹脂とアミノ樹脂との重量比が60:40~90:10である。これらの塗料系はフィラー、下塗り塗料または上塗り塗料の場合には100~200℃の焼付範囲で10~40分の焼付時間で使用するまたは下塗り塗料の場合には50~90℃で5~20分の強制乾燥域で使用することができる。

【0021】本発明の塗料系は助剤および添加物、特に通例の塗料添加物を含有していてもよい。かかる塗料添加物の例には無機ーまたは有機（有色）顔料、フィラ

一、沈降防止剤、消泡剤および／または湿潤剤、均展剤、反応性希釈剤、可塑剤、紫外線安定剤、触媒、流動助剤、例えばマイクロゲルまたはポリ尿素誘導体、または補助的硬化剤がある。場合によってはこれらの添加物は、加工直前まで新規の塗料に添加しなくともよい。

【0022】本発明の分散物または本発明の塗料を使用する場合には、比較的に高いおよび低い焼付温度での高品質の塗膜、例えば良好な研磨許容性、中間層接着性および高い硬度を有する耐チップング性（stone chip-resistant）の焼付フィラー、迅速に物理的に乾燥し、良好な光学的効果および中間層接着性を示す下塗り塗料塗料、良好な光沢および高い硬度、良好な耐候性および高い弾性の透明塗料、および高光沢で且つ高い耐久性の上塗り塗膜が得られる。慣用の市販のアミノ樹脂で得られる塗料に比較して本発明の塗料は向上した反応性、改善されたオーバーベーク許容限界、低下した水吸収性、従ってDIN51,017に従う加湿加熱試験（damp heat test）での改善された結果および顕著に改善された耐光性に特徴がある。

【0023】

表1：組成および性質

	例1	例2	例3
MF樹脂固形分含有量(%)	85%	44%	44%
塗料固形分含有量（測定）(%)	37.2	34.2	35.8
塗料固形分含有量（計算）(%)	36.2	33.8	35.5
MF樹脂	10.00	19.36	19.36
Synthacryl <sup>(1)</sup> VSW 1501, 42%	81.14	81.14	81.14
Additol <sup>(1)</sup> XW 390/25%	0.10	0.10	0.10
ブチルジグリコール／水 1:1	9.52	9.52	9.52
DMAE <sup>*</sup> で調整したpH	7.98	8.06	7.96
水	17	16	10
流出時間（4mm DIN カップ）	18秒	20秒	22秒
ガラス板上での試験、ウェット塗膜厚 200μm 焼付条件：室温で10分、80℃で10分、140℃で20分			
ケーニッヒの振かん硬度（秒）	206	206	206

耐久性試験

#### 【実施例】

##### A：水性メラミン樹脂分散物の製造

ブチル化メラミン樹脂（Maprenal<sup>(1)</sup> VMF3615）をn-ブタノールに溶解した溶液1000g（固形分含有量80重量%）を、約8重量%のエトキシ基含有量のアニオン／非イオン乳化剤（Hostapal<sup>(1)</sup> BV：エトキシ化p-ノニルフェノール硫酸ナトリウム）12g（例A-1）または約23重量%のエトキシ基含有量のエトキシ化アルキルフェノール硫酸塩を基本成分とするアニオン／非イオン乳化剤8g（例A-2）の添加下に超音波分散装置中で1500gの水と15分、混合する。いずれの場合にも、44重量%の固形分含有量の白色の微細分散物が得られる。

##### 【0024】B：二成分透明塗料の製造

表1に示した量に従って、透明塗料を水酸基含有アクリル樹脂分散物（Synthacryl<sup>(1)</sup> VSW 1501）および市販のメラミン樹脂溶液（Maprenal<sup>(1)</sup> VMF 3921）から製造し（例1）そして例A-1およびA-2に従って製造されたメラミン樹脂水性分散物から製造する（例2および3）。

9	10		
耐アセトン性 (2分、荷重下)	0	5	5
10% 濃度硫酸 (17時間)	0	0	0
10% 濃度水酸化ナトリウム溶液 (17時間)	0	0	0
5% 濃度塩化ナトリウム溶液 (17時間)	0	0	0
脱イオン水 (17時間)	2	0-1	0-1

\* DMAE : ジメチルアミノエタノール

表2 : 金属製傾斜パネルでの試験 (200  $\mu$ m WFT) \*\*

	80	90	100	110	120	130	140	150	160
ケーニッヒ振かん硬度(s)									
Ho 213-1	21	79	169	199	209	209	204	204	202
HO 213-2	47	100	150	190	200	200	206	206	210
HO 213-3	30	103	141	185	199	202	202	203	200
エリクセン試験値(mm)									
Ho 213-1	11.4	10.8	10.3	10.1	9.8	9	8.4	8.3	8
HO 213-2	10.7	0.5	0.4	9.3	9.3	8.7	8.2	7.3	6.9
HO 213-3	10.5	0.7	0.6	8.2	9.1	8.8	8	6.7	6.8
基盤目試験									
Ho 213-1	1	1-2	3	1-2	1	2	4	5	5
HO 213-2	2	3	3	2	1	2	3	3	1-2
HO 213-3	1	2	2	1-2	1	1-2	2	3	3
脱イオン水中16時間									
Ho 213-1	5	5	4	3	0	0	0	0	0
HO 213-2	5	5	4	0-1	0-1	0-1	0-1	0	0
HO 213-3	5	5	4	0-1	0-1	0-1	0	0	0

焼付条件: 室温で10分、80℃で10分、80~160℃で20分

フロントページの続き

(72)発明者 ハラルト・オスワルト  
ドイツ連邦共和国、65719 ホーフハイム、  
シュベルザルトストラッセ、1

(72)発明者 ヒルマール・ネッケ  
ドイツ連邦共和国、63457 ハナウ、ザン  
トガツセ、85アー